

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Mai 2003 (22.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/042262 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 283/06,
C11D 3/37

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/12553

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. November 2002 (11.11.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 56 135.0 16. November 2001 (16.11.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUM, Pia [DE/DE];
Carl-Bosch-Ring 2, 67227 Frankenthal (DE). MÜLLER,
Christine [DE/DE]; Gartenstrasse 13, 67063 Lud-
wigshafen (DE). OSWALD, Anke [DE/DE]; Landhausstr.
6, 67459 Böhl-Iggelheim (DE). POTTHOFF-Karl, Birgit
[DE/DE]; Grünerstr. 7, 67061 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: GRAFT POLYMER WITH SIDECHAINS COMPRISING NITROGEN HETEROCYCLES

(54) Bezeichnung: PFROPFPOLYMERISAT MIT STICKSTOFFHETEROCYCLLEN ENTHALTENDEN SEITENKETTEN

(57) Abstract: Graft polymer, comprising (A) a polymer graft skeleton with no mono-ethylenic unsaturated units and (B) polymer sidechains formed from co-polymers of two different mono-ethylenic unsaturated monomers (B1) and (B2), each comprising a nitrogen-containing heterocycle, whereby the proportion of the sidechains (B) amounts to 35 to 55 wt. % of the total polymer.

(57) Zusammenfassung: Pfropfpolymerisat, enthaltend (A) eine polymere Pfropfgrundlage, die keine monoethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist, und (B) polymere Seitenketten, gebildet aus Copolymeren zweier verschiedener monoethylenisch ungesättigter Monomere (B1) und (B2), die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten, wobei der Anteil der Seitenketten (B) am Gesamtpolymerisat 35 bis 55 Gew.-% beträgt.



WO 03/042262 A2

13

Pfropfpolymerisate mit Stickstoffheterocyclen enthaltenden
Seitenketten

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Pfropfpolymerisate, enthaltend

- 10 (A) eine polymere Pfropfgrundlage, die keine monoethylenisch un-
gesättigten Einheiten aufweist, und
- (B) polymere Seitenketten, gebildet aus Copolymeren zweier ver-
schiedener monoethylenisch ungesättigter Monomere (B1) und
15 (B2), die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Hetero-
cyclus enthalten,

wobei der Anteil der Seitenketten (B) am Gesamtpolymerisat 35 bis
55 Gew.-% beträgt..

- 20 Außerdem betrifft die Erfindung die Herstellung dieser Pfropfpoly-
merisate und ihre Verwendung als Farbübertragungsinhibitoren in
Waschmitteln.

Während des Waschprozesses werden von gefärbten Textilien oftmals
25 Farbstoffmoleküle abgelöst, die dann auf andere Textilien aufzie-
hen. Um dieser unerwünschten Farbübertragung entgegenzuwirken,
werden sogenannte Farbübertragungsinhibitoren eingesetzt.

- So sind aus der DE-A-195 19 339 für diesen Zweck vernetzte Copo-
30 lymerisate von Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidin bekannt.

In der CA-A-2 227 484 werden Block- oder statistische Copolymere
von ungesättigten anionischen oder nichtionischen Monomeren, Vi-
nylimidazol und N-Vinylpyrrolidon als Bestandteil von Waschmit-
35 telzusammensetzungen mit farbstoffübertragungsinhibierender Wir-
kung beschrieben.

- Aus der DE-A-100 36 713 sind schließlich Farbstoffübertragungsin-
hibitoren auf Basis von Pfropfpolymeren mit Polyethylenglykol als
40 Pfropfgrundlage und Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidon als
Pfropfkomponente bekannt. Explizit beschrieben wird ein Pfropfpoly-
merisat, bei dem der Anteil der Pfropfkomponente nur 20 Gew.-%
beträgt.

- 45 Die bekannten Farbübertragungsinhibitoren weisen eine Reihe von
Nachteilen auf. Zum einen ist ihre Wirksamkeit oft nicht hoch ge-
nug und hängt zudem stark von der Zusammensetzung des Waschmit-

2

tels ab, zum anderen sind sie nicht mit allen üblichen Waschmittelkomponenten verträglich, so daß sich starke Einschränkungen bei der Waschmittelzusammensetzung ergeben, was insbesondere bei Flüssigwaschmitteln problematisch ist.

5

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, diesen Mängeln abzuweichen und Farbübertragungsinhibitoren mit vorteilhaften Anwendungseigenschaften bereitzustellen.

10 Demgemäß wurden Pfropfpolymerisate, enthaltend

(A) eine polymere Pfropfgrundlage, die keine monoethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist, und

15 (B) polymere Seitenketten, gebildet aus Copolymeren zweier verschiedener monoethylenisch ungesättigter Monomere (B1) und (B2), die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten,

20 wobei der Anteil der Seitenketten (B) am Gesamtpolymerisat 35 bis 55 Gew.-% beträgt, gefunden.

Bevorzugte Pfropfpolymerisate sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

25

Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung der Pfropfpolymerisate gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Monomere (B1) und (B2) in Gegenwart der Pfropfgrundlage (A) radikalisch polymerisiert.

30

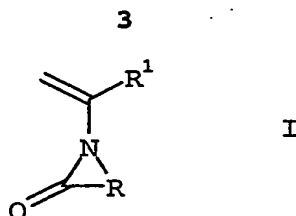
Schließlich wurde die Verwendung der Pfropfpolymerisate als Farbübertragungsinhibitoren in Waschmitteln gefunden.

Für die erfindungsgemäßen kammartig aufgebauten Pfropfpolymerisate ist ein optimales Verhältnis von Seitenketten (B) zu Rückgrat (Pfropfgrundlage (A)) wesentlich. Dieses liegt vor, wenn der Anteil der Seitenketten (B) an den Pfropfpolymerisaten 35 bis 55 Gew.-% beträgt. In diesem Bereich liegen günstige Seitenketten-

40

Die Seitenketten (B) der erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate enthalten als Monomer (B1) vorzugsweise ein cyclisches N-Vinylamid der allgemeinen Formel I

45



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

10 R C₁-C₅-Alkyl;

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl.

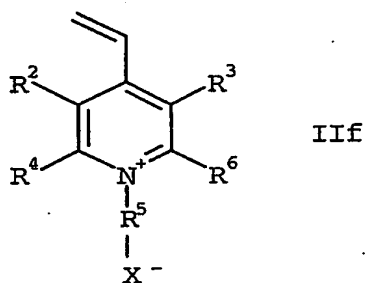
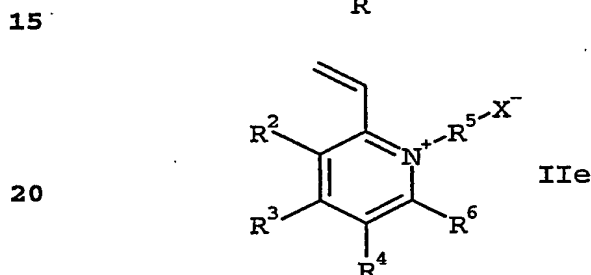
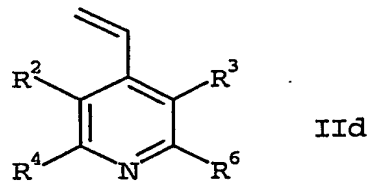
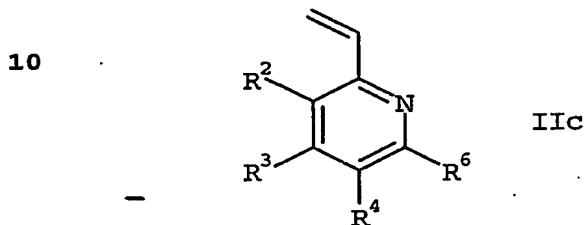
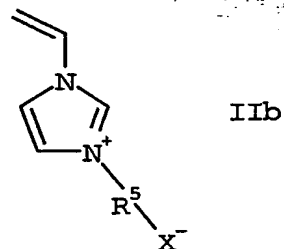
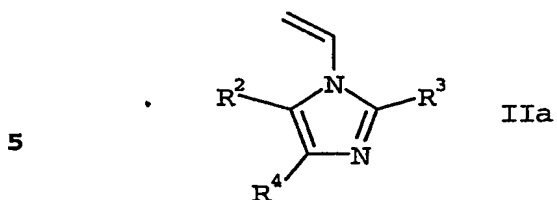
Im einzelnen seien als Monomer (B1) beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylvalerolactam und N-Vinylcaprolactam genannt, wobei N-Vinylpyrrolidon bevorzugt ist.

Weiterhin enthalten die Seitenketten (B) vorzugsweise ein monoethylenisch ungesättigtes Comonomer (B2) einpolymerisiert, das einen stickstoffhaltigen Heterocyclus, ausgewählt aus der Gruppe der Pyrrole, Pyrrolidine, Pyridine, Chinoline, Isochinoline, Purine, Pyrazole, Imidazole, Triazole, Tetrazole, Indolizine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, Indole, Isoindole, Oxazole, Oxazolidone, Oxazolidine, Morpholine, Piperazine, Piperidine, Isoxazole, Thiazole, Isothiazole, Indoxyle, Isatine, Dioxindole und Hydanthoine und deren Derivaten, z.B. Barbitursäure und Uracil und deren Derivate, enthält.

Bevorzugte Heterocyclen sind dabei Imidazole, Pyridine und Pyridin-N-oxide, wobei Imidazole besonders bevorzugt sind.

Beispiele für besonders geeignete Comonomere (B2) sind N-Vinylimidazole, Alkylvinylimidazole, insbesondere Methylvinylimidazole wie 1-Vinyl-2-methylimidazol, 3-Vinylimidazol-N-oxid, 2- und 4-Vinylpyridine, 2- und 4-Vinylpyridin-N-oxide sowie betainische Derivate und Quaternisierungsprodukte dieser Monomere.

Ganz besonders bevorzugte Comonomere (B2) sind N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel IIa, betainische N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel IIb, 2- und 4-Vinylpyridine der allgemeinen Formel IIc und IId sowie betainische 2- und 4-Vinylpyridine der allgemeinen Formel IIe und IIIf



25 in denen die Variablen folgende Bedeutung haben:

R^2, R^3, R^4, R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl, vorzugsweise Wasserstoff;

30 R^5 C_1 - C_{20} -Alkylen, vorzugsweise C_1 - C_2 -Alkylen;

X^- $-SO_3^-$, $-OSO_3^-$, $-COO^-$, $-OPO(OH)O^-$, $-OPO(OR')O^-$ oder $-PO(OH)O^-$;

35 R' C_1 - C_6 -Alkyl.

Beispiele für insbesondere bevorzugte betainische Comonomere (B2) sind unsubstituierte Monomere der Formeln IIb, IIe und IIIf, in denen die Gruppierung $R^5 - X^-$ für $-CH_2-COO^-$ oder $-C_2H_4-SO_3^-$ steht.

40 Selbstverständlich eignen sich auch Vinylimidazole und Vinylpyridine als Comonomere (B2), die vor oder nach der Polymerisation quaternisiert wurden.

45 Die Quaternisierung kann insbesondere mit Alkylierungsmitteln wie Alkylhalogeniden, die in der Regel 1 bis 24 C-Atome im Alkylrest aufweisen, oder Dialkylsulfaten, die im allgemeinen Alkylreste

5

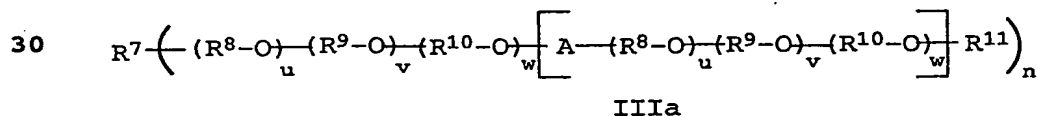
mit 1 bis 10 C-Atomen enthalten, vorgenommen werden. Beispiele für geeignete Alkylierungsmittel aus diesen Gruppen sind Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid und Laurylchlorid sowie Dimethylsulfat und Diethylsulfat. Weitere geeignete Alkylierungsmittel sind z.B.: Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid; Chloressigsäure; Fluorschwefelsäuremethylester; Diazomethan; Oxoniumverbindungen, wie Trimethyloxoniumtetrafluoroborat; Alkylenoxide, wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Glycidol, die in Gegenwart von Säuren zum Einsatz kommen; kationische Epichlorhydrine. Bevorzugte Quaternisierungsmittel sind Methylchlorid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat.

Beispiele für besonders geeignete quaternisierte Comonomere (B2) sind 1-Methyl-3-vinylimidazoliummethosulfat und -methoclorid.

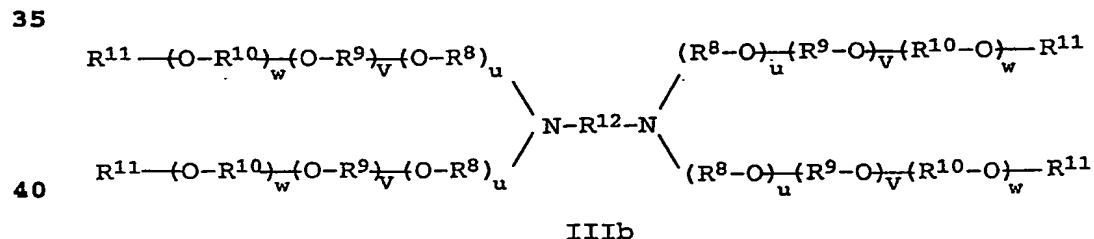
Das Gewichtsverhältnis der Monomere (B1) und (B2) beträgt in der Regel 99:1 bis 1:99, bevorzugt 90:10 bis 30:70, besonders bevorzugt 90:10 bis 50:50, ganz besonders bevorzugt 80:20 bis 50:50 und insbesondere 80:20 bis 60:40.

Die polymere Pfropfgrundlage (A) der erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate bildet bevorzugt ein Polyether. Der Begriff "polymer" soll dabei auch oligomere Verbindungen mitumfassen.

Vorzugsweise haben die Polyether (A) ein mittleres Molekulargewicht M_n von mindestens 300 und weisen die allgemeine Formel IIIa



oder IIIb



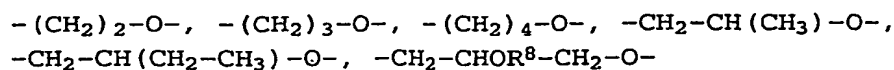
auf, in denen die Variablen folgende Bedeutung haben:

6

- R⁷ Hydroxy, Amino, C₁-C₂₄-Alkoxy, R¹³-COO-, R¹³-NH-COO-, Polyalkoholrest;
- 5 R⁸ bis R¹⁰ gleich oder verschieden und jeweils -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-,
 -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-,
 -CH₂-CHOR¹⁴-CH₂-;
- 10 R¹¹ Wasserstoff, Amino-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₂₄-Alkyl, R¹³-CO-, R¹³-NH-CO-;
- R¹² C₁-C₂₀-Alkylen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 10 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann;
- R¹³ C₁-C₂₄-Alkyl;
- 15 R¹⁴ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R¹³-CO-;
- A -CO-O-, -CO-B-CO-O-, -CO-NH-B-NH-CO-O-;
- 20 B -(CH₂)_t-, gewünschtenfalls substituiertes Arylen;
- n 1 oder, wenn R⁷ einen Polyalkoholrest bedeutet, 1 bis 8;
- s 0 bis 500;
- 25 t 1 bis 12;
- u gleich oder verschieden und jeweils 1 bis 5000;
- 30 v gleich oder verschieden und jeweils 0 bis 5000;
- w gleich oder verschieden und jeweils 0 bis 5000.

Bevorzugte Pfropfgrundlage (A) sind die Polyether der Formel
 35 IIIa.

Bei der Pfropfgrundlage (A) handelt es sich um Polyether aus der Gruppe der Polyalkylenoxide auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxiden, Polytetrahydrofuran sowie Polyglycerin.
 40 Je nach Art der Monomerbausteine ergeben sich Polymerisate mit folgenden Struktureinheiten:



45

Geeignet sind sowohl Homopolymerisate als auch Copolymerisate, wobei die Copolymerisate statistisch verteilt sein oder als Blockpolymerisate vorliegen können.

- 5 Die endständigen primären Hydroxylgruppen der auf Basis von Alkylenoxiden oder Glycerin hergestellten Polyether sowie die sekundären OH-Gruppen von Polyglycerin können sowohl frei vorliegen als auch mit C₁-C₂₄-Alkoholen verethert, mit C₁-C₂₄-Carbonsäuren verestert oder mit Isocyanaten zu Urethanen umgesetzt sein. Für
- 10 diesen Zweck geeignete Alkohole sind z.B.: primäre aliphatische Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol, primäre aromatische Alkohole, wie Phenol, Isopropylphenol, tert.-Butylphenol, Octylphenol, Nonylphenol und Naphthol, sekundäre aliphatische Alkohole, wie Isopropanol, tertiäre aliphatische Alkohole,
- 15 wie tert.-Butanol, und mehrwertige Alkohole, z.B. Diole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol und Butandiol, und Triole, wie Glycerin und Trimethylolpropan. Die Hydroxylgruppen können jedoch auch durch reduktive Aminierung mit Wasserstoff-Ammoniak-Gemischen unter Druck gegen primäre Ami-
- 20 nogruppen ausgetauscht oder durch Cyanethylierung mit Acrylnitril und Hydrierung in Aminopropylenendgruppen umgewandelt sein. Die Verschließung der Hydroxylendgruppen kann dabei nicht nur nach-träglich durch Umsetzung mit den Alkoholen oder mit Alkalimetallaugen, Aminen und Hydroxylaminen erfolgen, sondern diese
- 25 Verbindungen können wie Lewis-Säuren, z.B. Bortrifluorid, auch zu Beginn der Polymerisation als Starter eingesetzt werden. Schließlich können die Hydroxylgruppen auch durch Umsetzung mit Alkylierungsmitteln, wie Dimethylsulfat, verschlossen werden.
- 30 Die Alkylreste in Formel IIIa und IIIb können verzweigte oder unverzweigte C₁-C₂₄-Alkylreste sein, wobei C₁-C₁₂-Alkylreste bevorzugt und C₁-C₆-Alkylreste besonders bevorzugt sind. Als Beispiele seien Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbu-
- 35 tyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl,
- 40 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl und n-Eicosyl genannt.

8

Das mittlere Molekulargewicht M_n der Polyether (A) beträgt mindestens 300 und ist in der Regel $\leq 100\ 000$. Es beträgt bevorzugt 500 bis 50 000, besonders bevorzugt 500 bis 10 000 und ganz besonders bevorzugt 500 bis 2 000.

5

Vorteilhafterweise verwendet man Homo- und Copolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Isobutylenoxid, die linear oder verzweigt sein können, als Pfropfgrundlage (A). Der Begriff Homopolymerisate soll dabei erfindungsgemäß auch solche

10 Polymerisate umfassen, die außer der polymerisierten Alkylenoxidentheit noch die reaktiven Moleküle enthalten, die zur Initiierung der Polymerisation der cyclischen Ether bzw. zur Endgruppenverschlüsselung des Polymerisats eingesetzt wurden.

15 Verzweigte Polymerisate können hergestellt werden, indem man beispielsweise an niedrigmolekulare Polyalkohole (Reste R^7 in Formel IIIa und IIIb), z.B. Pentaerythrit, Glycerin und Zucker bzw. Zuckeralkohole, wie Saccharose, D-Sorbit und D-Mannit, Disaccharide, Ethylenoxid und gewünschtenfalls Propylenoxid und/oder Butylen-
20 oxide oder auch Polyglycerin anlagert.

Dabei können Polymerisate gebildet werden, bei denen mindestens eine, bevorzugt eine bis acht, besonders bevorzugt eine bis fünf der in dem Polyalkoholmolekül vorhandenen Hydroxylgruppen in Form
25 einer Etherbindung mit dem Polyetherrest gemäß Formel IIIa bzw. IIIb verknüpft sein können.

Vierarmige Polymerisate können erhalten werden, indem man die Alkylenoxide an Diamine, vorzugsweise Ethylendiamin, anlagert.

30

Weitere verzweigte Polymerisate können hergestellt werden, indem man Alkylenoxide mit höherwertigen Aminen, z.B. Triaminen, oder insbesondere Polyethyleniminen umsetzt. Hierfür geeignete Polyethylenimine haben in der Regel mittlere Molekulargewichte M_n von
35 300 bis 20 000, bevorzugt 500 bis 10 000 und besonders bevorzugt 500 bis 5 000. Das Gewichtsverhältnis von Alkylenoxid zu Polyethylenimin beträgt üblicherweise 100:1 bis 0,1:1, vorzugsweise 20:1 bis 0,5:1.

40 Es ist aber auch möglich, Polyester von Polyalkylenoxiden und aliphatischen C_1 - C_{12} -, bevorzugt C_1 - C_6 -Dicarbonsäuren oder aromatischen Dicarbonsäuren, z.B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure oder Terephthalsäure, mit mittleren Molekulargewichten von 1 500 bis 25 000 als Pfropfgrundlage (A) zu verwenden.

45

Es ist weiterhin möglich, durch Phosgenierung hergestellte Polycarbonate von Polyalkylenoxiden oder auch Polyurethane von Polyalkylenoxiden und aliphatischen C_1-C_{12} -, bevorzugt C_1-C_6 -Diisocyanaten oder aromatischen Diisocyanaten, z.B. Hexamethylen-diisocyanat oder Phenylendiisocyanat, als Pfropfgrundlage (A) zu verwenden.

Diese Polyester, Polycarbonate oder Polyurethane können bis zu 500, bevorzugt bis zu 100 Polyalkylenoxideinheiten enthalten, wobei die Polyalkylenoxideinheiten sowohl aus Homopolymerisaten als auch aus Copolymerisaten unterschiedlicher Alkylenoxide bestehen können.

Besonders bevorzugt werden Homo- und Copolymerisate von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid als Pfropfgrundlage (A) eingesetzt, die einseitig oder beidseitig endgruppenverschlossen sein können.

Der besondere Vorteil von Polypropylenoxid und copolymeren Alkylenoxiden mit hohem Propylenoxidanteil liegt darin, daß die Pfropfung leicht erfolgt.

Der besondere Vorteil von Polyethylenoxid und copolymeren Alkylenoxiden mit hohem Ethylenoxidanteil besteht darin, daß bei erfolgter Pfropfung und gleicher Pfropfdichte wie bei Polypropylenoxid das Gewichtsverhältnis von Seitenkette zu Pfropfgrundlage größer ist.

Die K-Werte der erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate betragen üblicherweise 10 bis 150, bevorzugt 10 bis 80 und besonders bevorzugt 15 bis 60 (bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, S. 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in Wasser bei 25°C und Polymerkonzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich bei 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% liegen). Der jeweils gewünschte K-Wert läßt sich in an sich bekannter Weise durch die Zusammensetzung der Einsatzstoffe einstellen.

Bei dem ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Pfropfpolymerisate werden die Monomere (B1) und (B2) in Gegenwart der Pfropfgrundlage (A) radikalisch polymerisiert.

Die Polymerisation kann beispielsweise im Sinne einer Lösungspolymerisation, Polymerisation in Substanz, Emulsionspolymerisation, umgekehrten Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, umgekehrten Suspensionspolymerisation oder Fällungspolymerisation geführt werden. Bevorzugt sind die Polymerisation in

Substanz und vor allem die Lösungspolymerisation, die insbesondere in Gegenwart von Wasser durchgeführt wird.

Bei der Polymerisation in Substanz kann man so vorgehen, daß man
5 die Monomere (B1) und (B2) in der Pflropfgrundlage (A) löst, die Mischung auf die Polymerisationstemperatur erhitzt und nach Zugabe eines Radikalstarters auspolymerisiert. Die Polymerisation kann auch halbkontinuierlich durchgeführt werden, indem man zunächst einen Teil, z.B. 10 Gew.-%, der Mischung aus Pflropfgrundlage (A), Monomer (B1) und (B2) und Radikalstarter vorlegt und
10 auf Polymerisationstemperatur erhitzt und nach dem Anspringen der Polymerisation den Rest der zu polymerisierenden Mischung nach Fortschritt der Polymerisation zugibt. Man kann jedoch auch die Pflropfgrundlage (A) in einem Reaktor vorlegen und auf Polymerisationstemperatur erhitzen und Monomer (B1) und (B2) (getrennt oder
15 als Mischung) und den Radikalstarter entweder auf einmal, absatzweise oder vorzugsweise kontinuierlich zufügen und polymerisieren.

20 Selbstverständlich kann die oben beschriebene Pflropfpolymerisation auch in einem Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise aliphatische und cycloaliphatische einwertige Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol,
25 n-Hexanol und Cyclohexanol, mehrwertige Alkohole, z.B. Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol, und Glycerin, Alkylether mehrwertiger Alkohole, z.B. Methyl- und Ethylether der genannten zweiwertigen Alkohole, sowie Etheralkohole, wie Diethylenglykol und Triethylenglykol, sowie cyclische Ether,
30 wie Dioxan.

Bevorzugt wird die Pflropfpolymerisation erfindungsgemäß in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Hierbei sind die Komponenten (A), (B1) und (B2) in Abhängigkeit von der verwendeten Wassermenge
35 mehr oder weniger gut gelöst. Das Wasser kann - teilweise oder ganz - auch im Laufe der Polymerisation zugegeben werden. Selbstverständlich können auch Mischungen von Wasser und den oben genannten organischen Lösungsmitteln zum Einsatz kommen.

40 Üblicherweise verwendet man 5 bis 250 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 150 Gew.-%, organisches Lösungsmittel, Wasser oder Gemisch aus Wasser und organischem Lösungsmittel, bezogen auf das Pflropfpolymerisat.

45 Bei der Polymerisation in Wasser werden in der Regel 10 bis 70 gew.-%ige, bevorzugt 20 bis 50 gew.-%ige Lösungen bzw. Dispersionen der erfindungsgemäßen Pflropfpolymerisate erhalten, die ge-

11

wünschtenfalls mit Hilfe verschiedener Trocknungsverfahren, z.B. Sprühtrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung, in Pulverform überführt werden können. Durch Eintragen in Wasser kann dann zum gewünschten Zeitpunkt leicht wieder eine wäßrige Lösung bzw. Dispersion hergestellt werden.

Als Radikalstarter eignen sich vor allem Peroxoverbindungen, Azoverbindungen, Redoxinitiatorsysteme und reduzierende Verbindungen. Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Radikalstartern verwenden.

Beispiele für geeignete Radikalstarter sind im einzelnen: Alkalimetallperoxodisulfate, z.B. Natriumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid, organische Peroxide, wie Diacetylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Diamylperoxid, Dioctanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis-(o-toloyl)peroxid, Succinylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat und Diisopropylperoxidicarbamat; Azobisisobutyronitril, Azobis(2-amidopropan)dihydrochlorid und 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril); Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxilat und Hydrazin und Kombinationen dieser Verbindungen mit Wasserstoffperoxid; Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit und tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfinat.

Bevorzugte Radikalstarter sind z.B. tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat, denen Redoxmetallsalze, z.B. Eisen-salze, in geringen Mengen zugesetzt werden können.

Üblicherweise werden, bezogen auf die Monomere (B1) und (B2), 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, Radikalstarter eingesetzt.

Gewünschtenfalls können auch Polymerisationsregler zum Einsatz kommen. Geeignet sind die dem Fachmann bekannten Verbindungen, z.B. Schwefelverbindungen, wie Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure und Dodecylmercaptan. Wenn Polymerisationsregler verwendet werden, beträgt ihre Einsatzmenge in der Regel 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und be-

12

sonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf Monomere (B1) und (B2).

Die Polymerisationstemperatur liegt in der Regel bei 30 bis 200°C, bevorzugt bei 50 bis 150°C und besonders bevorzugt bei 75 bis 110°C.

Die Polymerisation wird üblicherweise unter atmosphärischem Druck durchgeführt, kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck, z.B. bei 1 oder 5 bar, ablaufen.

Die erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate eignen sich hervorragend als Farbstoffübertragungsinhibitoren beim Waschen von farbigen Textilien. Sie verhindern nicht nur die Farbstoffübertragung wirkungsvoll, sondern sind auch universell in den verschiedensten Waschmitteln einsetzbar und einformulierbar und mit den üblichen Waschmittelkomponenten verträglich.

Die erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate werden in der Regel in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, in Waschmittelformulierungen eingesetzt. Sie sind sowohl für Vollwaschmittel als auch für Spezialwaschmittel, wie Colorwaschmittel, geeignet. In farbschonenden Colorwaschmitteln kommen sie üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 1 Gew.-%, zum Einsatz.

Die Waschmittel können dabei pulverförmig sein oder in flüssiger Einstellung vorliegen. Sie enthalten die üblicherweise verwendeten anionischen und/oder nichtionischen Tenside in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-%. Besonders bevorzugt werden phosphatfreie oder phosphatreduzierte Waschmittel hergestellt, die einen Phosphatgehalt von höchstens 25 Gew.-%, berechnet als Pentanatriumtriphosphat, enthalten. Die Waschmittel können auch in Granulatform oder als sogenannte Kompaktwaschmittel vorliegen, die eine Dichte von 500 bis 950 g/l haben.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise C₈-C₂₂-, vorzugsweise C₁₀-C₁₈-Fettalkoholsulfate, z.B. C₉/C₁₁-Alkoholsulfat, C₁₂/C₁₃-Alkoholsulfate, Cetyl sulfat, Myristyl sulfat, Palmityl sulfat, Stearyl sulfat und Talgfettalkoholsulfat.

Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte alkoxylierte C₈-C₂₂-, vorzugsweise C₁₀-C₁₈-Alkohole bzw. deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst den Alkohol alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man bevorzugt Ethylenoxid, wobei man pro mol Fettalko-

13

hol 2 bis 50 mol, insbesondere 3 bis 20 mol, Ethylenoxid ein-
 setzt. Die Alkoxylierung kann jedoch auch mit Propylenoxid oder
 mit Butylenoxid durchgeführt werden. Selbstverständlich können
 die Alkylenoxide auch in Kombination zum Einsatz kommen. Die alk-
 5 oxylierten Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid- und/
 oder Butylenoxideinheiten dann in Form von Blöcken oder in stati-
 stischer Verteilung enthalten.

Außerdem als anionische Tenside geeignet sind Alkylsulfonate,
 10 insbesondere C₈-C₂₄- und vor allem C₁₀-C₁₈-Alkylsulfonate, sowie
 Seifen, z.B. die Salze von aliphatischen C₈-C₂₄-Carbonsäuren.

Weitere geeignete anionische Tenside sind C₉-C₂₀-linear-Alkylben-
 zolsulfonate (LAS). Ihre Einsatzmenge kann im allgemeinen bis zu
 15 8 Gew.-% betragen.

Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in
 Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen sind Alkalimetall-
 20 ionen, wie Natrium-, Kalium- und Lithiumionen, und Ammoniumionen,
 z.B. Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hy-
 droxyethyl)ammoniumionen.

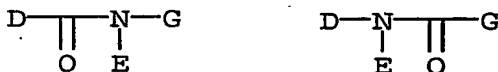
Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise alkoxylierte
 C₈-C₂₂-, insbesondere C₁₀-C₁₈-Alkohole. Die Alkoxylierung kann mit
 25 Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt wer-
 den. Die alkoxylierten Alkohole können die Alkylenoxideinheiten
 dann in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung enthal-
 ten. Pro mol Alkohol verwendet man 2 bis 5, vorzugsweise 3 bis 20
 mol, mindestens eines dieser Alkylenoxide. Bevorzugt setzt man
 30 als Alkylenoxid Ethylenoxid ein.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind C₈-C₂₂-, insbesondere
 C₁₀-C₁₈-Alkylpolyglucoside. Diese Verbindungen enthalten 1 bis 20,
 vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

35

Eine weitere Klasse geeigneter nichtionischer Tenside sind N-Al-
 kylglucamide der Strukturen

40



bei denen D C₆-C₂₂-Alkyl, bevorzugt C₁₀-C₁₈-Alkyl, E Wasserstoff
 oder C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl, und G Polyhydroxy-C₅-C₁₂-alkyl
 45 mit mindestens 3 Hydroxylgruppen, bevorzugt Polyhydroxy-C₅-C₆-al-
 kyl, bedeuten. Beispielsweise erhält man derartige Verbindungen

14

durch Acylierung von reduzierend aminierten Zuckern mit Säurechloriden von C₁₀-C₁₈-Carbonsäuren.

Vorzugsweise enthalten die Waschmittelformulierungen mit 3 bis 12 mol Ethylenoxid ethoxylierte C₁₀-C₁₆-Alkohole, insbesondere ethoxylierte Fettalkohole, als nichtionische Tenside.

Die pulverförmigen und granulatförmigen Waschmittel sowie gegebenenfalls auch strukturierte Flüssigwaschmittel enthalten außerdem einen oder mehrere anorganische Builder.

Als anorganische Builder eignen sich dabei alle üblichen Verbindungen, wie Alumosilikate, Silikate, Carbonate und Phosphate.

15 Als Beispiele seien im einzelnen Alumosilikate mit ionenaustauschenden Eigenschaften, wie Zeolithe, z.B. Zeolith A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form und in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen, wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht ist, genannt.

20

Bei den Silikaten eignen sich z.B. amorphe und kristalline Silikate, wie amorphe Disilikate, kristalline Disilikate, z.B. das Schichtsilikat SKS-6 (Clariant AG). Die Silikate können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden.

25 Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Silikate verwendet.

Als anorganische Builder geeignete Carbonate und Hydrogencarbonate können ebenfalls in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze zum Einsatz kommen. Bevorzugt sind Na-, Li- und Mg-Car-

30 bonate und -Hydrogencarbonate, besonders bevorzugt sind Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat. Als geeignetes Phosphat sei insbesondere Natriumtriphosphat genannt.

Die anorganischen Builder können in den Waschmitteln in Mengen von 5 bis 60 Gew.-% enthalten sein. Sie können allein oder in beliebigen Kombinationen miteinander in das Waschmittel eingearbeitet werden. In pulver- und granulatförmigen Waschmitteln werden sie in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, zugesetzt. In strukturierten (mehrphasigen) Flüssig-

40 waschmitteln werden anorganische Builder in Mengen bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, eingesetzt. Sie werden dabei in den flüssigen Formulierungsbestandteilen suspendiert.

Die Waschmittel enthalten zusätzlich zu den anorganischen Buildern eine oder mehrere niedrigmolekulare Polycarboxylate als organische Cobuilder.

45

15

Geeignete Polycarboxylate sind beispielsweise:

- 5 (1) Polymaleinsäuren, die durch Polymerisation von Maleinsäureanhydrid in aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren und anschließende Hydrolyse der Anhydridgruppen des Polymerisats erhältlich sind. Die mittleren Molekulargewichte M_w dieser Polymaleinsäuren betragen vorzugsweise 800 bis 5 000.
- 10 (2) Copolymerisate ungesättigter C_4 - C_8 -Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure, bevorzugt Maleinsäure, wobei als Comonomere
- 15 (i) monoethylenisch ungesättigte C_3 - C_8 -Monocarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyl-essigsäure, bevorzugt Acrylsäure und Methacrylsäure,
- 20 (ii) C_2 - C_{22} -Monoolefine, Vinyl- C_1 - C_8 -alkylether, Styrol, Vinylester von C_1 - C_8 -Carbonsäuren, (Meth)Acrylamid und Vinylpyrrolidon, bevorzugt C_2 - C_6 - α -Olefine, Vinyl- C_1 - C_4 -alkylether, Vinylacetat und Vinylpropionat, Hydroxyalkylacrylate, wie Hydroxyethylacrylat, Hydroxy- n -propylacrylat, Hydroxy- n -butylacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxyisopropylacrylat,
- 25 (iii) (Meth)Acrylester von einwertigen C_1 - C_8 -Alkoholen, (Meth)Acrylnitril, (Meth)Acrylamide von C_1 - C_8 -Alkylaminen, N-Vinylformamid und N-Vinylimidazol
- 30 in Betracht kommen. Die Copolymerisate können die Monomere der Gruppe
- 35 (i) in Mengen bis zu 95 Gew.-%,
- (ii) in Mengen bis zu 60 Gew.-% und
- (iii) in Mengen bis zu 20 Gew.-%
- 40 einpolymerisiert enthalten. Die Copolymerisate können Einheiten von 2, 3, 4 oder gegebenenfalls auch 5 verschiedenen Monomeren enthalten.
- 45

16

Falls die Copolymerisate der Gruppe (ii) Vinylester- oder Vinylformamideinheiten einpolymerisiert enthalten, können diese auch teilweise oder vollständig zu Vinylalkohol- bzw. Vinylamineinheiten hydrolysiert vorliegen.

5

Als Copolymerisate von Dicarbonsäuren eignen sich vorzugsweise:

10

- Copolymerisate aus Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis 10:90 bis 95:5, besonders bevorzugt 30:70 bis 90:10, mit mittleren Molekulargewichten M_w insbesondere bis zu 10 000, vor allem 1 000 bis 6 000,

15

- Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und einem Vinylester einer C_1 - C_3 -Carbonsäure im Gewichtsverhältnis 10 (Maleinsäure) : 90 (Acrylsäure + Vinylester) bis 95:10, wobei das Gewichtsverhältnis von Acrylsäure zu Vinylester von 20:80 bis 80:20 betragen kann,

20

- insbesondere Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat im Gewichtsverhältnis 20 (Maleinsäure) : 80 (Acrylsäure + Vinylester) bis 90:10, wobei das Gewichtsverhältnis von Acrylsäure zu Vinylester von 30:70 bis 70:30 betragen kann, mit mittleren Molekulargewichten M_w insbesondere bis zu 10 000, vor allem 1 000 bis 7 000

25

- Copolymerisate von Maleinsäure mit C_2 - C_8 - α -Olefinen, bevorzugt Ethylen, Propylen, Isobuten und Diisobuten, im Molverhältnis 40:60 bis 80:20, bevorzugt 50:50, mit mittleren Molekulargewichten M_w insbesondere von 1 000 bis 7 000.

30

- (3) Pfropfpolymerisate ungesättigter Carbonsäuren auf niedrigmolekulare Kohlenhydrate bzw. hydrierte Kohlenhydrate.

35

Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure sowie Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure, die z.B. in Mengen von 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, aufgepfropft werden. Zur Modifizierung können zusätzlich bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert vorliegen. Geeignete modifizierende Monomere sind die oben genannten Monomere der Gruppen (ii) und (iii) sowie

40

45

Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und Natriumvinylsulfonat.

- Als Pfropfgrundlage sind abgebaute Polysaccharide, z.B. saure oder enzymatisch abgebaute Stärken, Inuline oder Zellulose, reduzierte (hydrierte oder hydrierend aminierte) abgebaute Polysaccharide, z.B. Mannit, Sorbit, Aminosorbit und Glucamin, Zucker, z.B. Glucose, sowie Polyalkylenglykole mit mittleren Molekulargewichten M_w bis zu 5 000, z.B. Polyethylen-
glykole, Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymeren, Ethylen-
oxid/Butylenoxid-Blockcopolymeren, statistische Ethylenoxid/
Propylenoxid-Copolymerisate und statistische Ethylenoxid/Bu-
tylenoxid-Copolymerisate, und alkoxylierte ein- und mehrwer-
tige C_1 - C_{22} -Alkohole geeignet.
- Bevorzugt werden aus dieser Gruppe gepfropfte abgebaute bzw. abgebaute reduzierte Stärken und gepfropfte Polyethylenoxide eingesetzt, wobei 20 bis 80 Gew.-% Monomere, bezogen auf die Pfropfkomponente, bei der Pfropfpolymerisation zum Einsatz kommen. Zur Pfropfung wird vorzugsweise eine Mischung von Maleinsäure und Acrylsäure im Verhältnis von 90:10 bis 10:90 verwendet. Die mittleren Molekulargewichte M_w dieser Pfropfpolymerisate betragen vorzugsweise bis zu 10 000 und insbesondere 1 000 bis 7 000.
- (4) Polyglyoxyssäuren mit unterschiedlich strukturierten Endgruppen und mittleren Molekulargewichten M_w von bis zu 10 000, insbesondere von 1 000 bis 7 000.
- (5) Polyamidocarbonsäuren und modifizierte Polyamidocarbonsäuren.
- Vorzugsweise verwendet man Polyasparaginsäuren und Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren, C_4 - C_{25} -Mono- und -Dicarbonsäuren oder C_4 - C_{25} -Mono- und -Diaminen. Besonders bevorzugt werden in phosphorhaltigen Säuren hergestellte mit C_6 - C_{22} -Mono- oder -Dicarbonsäuren oder C_6 - C_{22} -Mono- oder -Diaminen modifizierte Polyasparaginsäuren eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt sind solche modifizierten Polyasparaginsäuren, die durch Kondensation von Asparaginsäure mit 5 bis 25 mol-%, bezogen auf Asparaginsäure, Tridecylamin oder Oleylamin und mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf Asparaginsäure, Phosphorsäure oder phosphoriger Säure bei Temperaturen von 150 bis 230°C und Hydrolyse und Neutralisation der Cokondensate erhältlich sind. Die mittleren Molekulargewichte M_w dieser Polykondensate betragen vorzugsweise bis zu 10 000 und insbesondere 1 000 bis 7 000.

18

(6) Kondensationsprodukte der Zitronensäure mit Hydroxycarbonsäuren oder Polyhydroxyverbindungen mit mittleren Molekulargewichten M_w bis zu 10 000, vorzugsweise bis zu 5 000.

5 Die organischen Cobuilder sind in den pulver- und granulatförmigen sowie in den strukturierten flüssigen Waschmittelformulierungen in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%, enthalten. In flüssigen Waschmittelformulierungen sind sie in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,5 bis 7,5 Gew.-%, enthalten.

Die pulver- und granulatförmigen Vollwaschmittel enthalten außerdem ein Bleichsystem, bestehend aus mindestens einem Bleichmittel, gegebenenfalls in Kombination mit einem Bleichaktivator und/15 oder einem Bleichkatalysator.

Geeignete Bleichmittel sind Perborate und Percarbonate in Form ihrer Alkalimetallsalze, insbesondere ihrer Na-Salze. Sie sind in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, in den20 Formulierungen enthalten.

Weitere geeignete Bleichmittel sind anorganische und organische Persäuren in Form ihrer Alkalimetall- oder Magnesiumsalze oder teilweise auch in Form der freien Säuren. Beispiele für geeignete25 organische Percarbonsäuren und deren Salze sind Mg-Monoperphthalat, Phthalimidopercapronsäure und Dodecan-1,10-dipersäure. Beispiel für ein anorganisches Persäuresalz ist K-Peroxomonosulfat (Oxon).

30 Geeignete Bleichaktivatoren sind z.B.:

- Acylamine, wie Tetraacetylethylendiamin, Tetraacetylglycoluril, N,N'-Diacetyl-N,N'-dimethylharnstoff und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin,35
- acylierte Lactame, wie Acetylcaprolactam, Octanoylcaprolactam und Benzoylcaprolactam,
- substituierte Phenolester von Carbonsäuren, wie Na-Acetoxybenzolsulfonat, Na-Octanoyloxybenzolsulfonat und Na-Nonanoyloxybenzolsulfonat,40
- acylierte Zucker, wie Pentaacetylglucose,
- 45 - Anthranilderivate, wie 2-Methylantranil und 2-Phenylantranil,

19

- Enolester, wie Isopropenylacetat,
- Oximester, wie O-Acetylacetonoxim,
- 5 - Carbonsäureanhydride, wie Phthalsäureanhydrid und Essigsäureanhydrid.

Vorzugsweise werden Tetraacetylethylendiamin und Na-Nonanoyloxybenzolsulfonate als Bleichaktivatoren eingesetzt.

10

Die Bleichaktivatoren sind in Vollwaschmitteln in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 1,5 bis 6 Gew.-% enthalten.

- 15 Geeignete Bleichkatalysatoren sind quaternisierte Imine und Sulfonimine und Mn-Komplexe. Falls Bleichkatalysatoren in den Waschmittelformulierungen eingesetzt werden, sind sie in Mengen von bis zu 1,5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,5 Gew.-%, im Fall der sehr aktiven Mn-Komplexe in Mengen bis zu 0,1 Gew.-% enthalten.
- 20 ten.

- Die Waschmittel enthalten vorzugsweise ein Enzymsystem. Dabei handelt es sich üblicherweise um Proteasen, Lipasen, Amylasen oder Cellulasen. Das Enzymsystem kann auf ein einzelnes Enzym be-
- 25 schränkt sein oder eine Kombination verschiedener Enzyme beinhalten. Von den handelsüblichen Enzymen werden den Waschmitteln in der Regel Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-%, des konfektionierten Enzyms zugesetzt. Geeignete Proteasen sind z.B. Savinase und Esperase (Hersteller Novo Nordisk),
- 30 eine geeignete Lipase ist z.B. Lipolase (Hersteller Novo Nordisk), eine geeignete Cellulase ist z.B. Celluzym (Hersteller ebenfalls Novo Nordisk).

- Die Waschmittel enthalten vorzugsweise außerdem Soil-Release-Polymere und/oder Vergrauungsinhibitoren. Dabei handelt es sich
- 35 z.B. um Polyester aus einseitig mit zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen, insbesondere Ethylenglykol und/oder Propylenglykol, verschlossenen Polyethylenoxiden (Alkoholkomponente) und aromatischen Dicarbonsäuren oder aromatischen und aliphatischen Dicar-
- 40 bonsäuren (Säurekomponente).

- Weitere geeignete Soil-Release-Polymere sind amphiphile Pflropf- und Copolymerisate von Vinyl- und/oder Acrylestern auf bzw. mit Polyalkylenoxiden und modifizierte Cellulosen, z.B. Methylcellu-
- 45 lose, Hydroxypropylcellulose und Carboxymethylcellulose.

20

Bevorzugt eingesetzte Soil-Release-Polymere sind Pfropfpolymerisate von Vinylacetat auf Polyethylenoxid des mittleren Molekulargewichts M_w 2 500 bis 8 000 im Gewichtsverhältnis 1,2:1 bis 3:1, sowie handelsübliche Polyethylenterephthalat/Polyoxyethylenterephthalate des mittleren Molekulargewichts M_w 3 000 bis 25 000 aus Polyethylenoxiden des mittleren Molekulargewichts M_w 750 bis 5 000 mit Terephthalsäure und Ethylenoxid und einem Molverhältnis von Polyethylenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat von 8:1 bis 1:1 und Blockpolykondensate, die Blöcke aus (a) Ester-Einheiten aus Polyalkylenglykolen eines mittleren Molekulargewichts M_w von 500 bis 7 500 und aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder Monohydroxymonocarbonsäuren und (b) Ester-Einheiten aus aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen enthalten. Diese amphiphilen Blockpolymerisate haben mittlere Molekulargewichte M_w von 1 500 bis 25 000.

Vergrauungsinhibitoren und Soil-Release-Polymere sind in den Waschmittelformulierungen in Mengen von 0 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 1,2 Gew.-%, enthalten.

Beispiele

I) Herstellung erfindungsgemäßer Pfropfpolymerisate

Die in den Beispielen angegebenen K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, S. 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) bei 25°C in 1 gew.-%iger wäßriger Lösung bestimmt.

Beispiel 1

In einem Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflußkühler, Rühr- und Dosiervorrichtung wurden 240 g Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 9 000 und 240 g Wasser unter Stickstoffzufuhr auf ca. 80°C Innentemperatur erhitzt. Dann wurde mit der Zugabe einer Mischung von 147,2 g Vinylpyrrolidon, 12,8 g Vinylimidazol und 1,6 g Mercaptoethanol begonnen. Dabei wurden zunächst 5 Gew.-% dieser Mischung auf einmal und der Rest nach 15 min kontinuierlich in 6 h zugegeben. Gleichzeitig mit der ersten Zugabe dieser Mischung wurde mit der kontinuierlichen 7stündigen Zugabe von 2 g tert.-Butylperpivalat in 60 g Isopropanol begonnen. Nach Beendigung dieses Zulaufs wurde weitere 2 h bei 80°C gerührt. Anschließend wurden weitere 0,8 g tert.-Butylperpivalat in 8 g Isopropanol zugegeben und weitere 2 h bei 80°C gerührt. Der letzte Schritt wurde noch 2 mal wiederholt. Anschließend wurde auf 100°C erhitzt und eine Wasserdampfdestillation (1 h) durchge-

21

führt. Es wurde eine Lösung mit einem K-Wert von 29,6 und einem Feststoffgehalt von 44,3 Gew.-% erhalten.

Beispiel 2

5

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurden 260 g des Polyethylenglykols und 260 g Wasser, eine Mischung von 128,8 g Vinylpyrrolidon, 11,2 g Vinylimidazol und 1,4 g Mercaptoethanol sowie 1,75 g tert.-Butylperpivalat in 60 g Isopropanol und weitere 0,7 g tert.-Butylperpivalat in 8 g Isopropanol (2 mal wiederholt) eingesetzt. Nach Zugabe von 100 g Wasser wurde eine Lösung mit einem K-Wert von 29,3 und einem Feststoffgehalt von 41,6 Gew.-% erhalten.

15 Beispiel 3

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurden 280 g des Polyethylenglykols und 260 g Wasser, eine Mischung von 110,4 g Vinylpyrrolidon, 9,6 g Vinylimidazol und 1,2 g Mercaptoethanol sowie 1,5 g tert.-Butylperpivalat in 60 g Isopropanol und weitere 0,6 g tert.-Butylperpivalat in 8 g Isopropanol (2 mal wiederholt) eingesetzt. Nach Zugabe von 100 g Wasser wurde eine Lösung mit einem K-Wert von 30,8 und einem Feststoffgehalt von 44,1 Gew.-% erhalten.

25

II) Prüfung erfindungsgemäßer Pfropfpolymerisate als Farbübertragungsinhibitoren in Waschmitteln

Die erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate wurden als Farbübertragungsinhibitoren in Waschmitteln geprüft. Dafür wurden beispielhaft ein granuläres Waschmittel (WM 1) und ein Flüssigwaschmittel (WM 2) der in Tabelle 1 aufgeführten Zusammensetzung hergestellt, die jeweils 15 Gew.-% Pfropfpolymerisat enthielten. Dann wurde weißes Baumwoll-Prüfgewebe unter den in Tabelle 2 genannten Waschbedingungen in Gegenwart von Farbstoff, der der Waschflotte als 0,03 bzw. 0,06 gew.-%ige wäßrige Lösung zugesetzt wurde, gewaschen.

Die Messung der Anfärbung des Prüfgewebes erfolgte photometrisch mit dem Photometer Elrepho 2000 (Datacolor). Die Remission (in %) wurde bei der Wellenlänge der jeweiligen maximalen Absorption der verschiedenen Farbstoffe gemessen. Der Weißgrad des Testgewebes nach der Wäsche diente zur Beurteilung der Anfärbung. Die in Tabelle 3a und 3b angegebenen Meßwerte wurden durch mehrfache Wiederholung und Mittelwertbildung gesichert.

22

In Tabelle 3a und 3b sind auch die Ergebnisse der zum Vergleich ohne Farbstoffübertragungsinhibitor (V1) bzw. mit einem analog Beispiel 2 der DE-A-100 36 713 unter Verwendung eines Polyethylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 9 000 her-
 5 gestellten Pfropfpolymerisat als Farbstoffübertragungsinhibitor (V2) durchgeführten Waschversuche aufgeführt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Waschmittel (WM)

10		WM1	WM 2
	Inhaltsstoffe	Menge in Gew.-%	Menge in Gew.-%
	C ₁₂ /C ₁₄ -Fettalkoholsulfat		27
	C ₁₂ /C ₁₄ -Fettalkoholethoxylat		7
	Zitronensäure		2
15	C ₁₂ /C ₁₄ -Alkylbenzolsulfonat	9	
	C ₁₃ /C ₁₅ -Talgfettalkohol, umgesetzt mit 7 EO	6,6	6
	Kokosfettsäure		5
	KOH		
	Borax		2,2
20	Propylenglykolmonomethylether		10
	Ethanol		
	Seife	1,8	1,4
	Zeolith A	45	
25	Polycarboxylat (Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymerisat (w/w 70:30, M_w 70 000)	5	
	Magnesiumsilikat	0,8	
	Natriumcarbonat	7,0	
	Trinatriumcitrat x 2 H ₂ O	12	
30	Carboxymethylcellulose, Na-Salz	0,8	
	Pfropfpolymerisat (ber. 100%)	0,15	0,15
	Wasser	ad 100	ad 100

Tabelle 2: Waschbedingungen

35		WM 1	WM 2
	Gerät	Laundry-O-meter	Laundry-O-meter
	Zyklen	1	1
	Dauer	30 min	30 min
40	Wasserhärte	3,0 mmol Ca ²⁺ /l, Molverhältnis Ca:Mg:HCO ₃ : 4:1:8	3,0 mmol Ca ²⁺ /l, Molverhältnis Ca:Mg:HCO ₃ : 4:1:8
	Temperatur	60°C	60°C
	Farbstoffeintrag	Farbstofflösung	Farbstofflösung
	Prüfgewebe	Baumwolläppchen	Baumwolläppchen
45	Flottenmenge	250 ml	250 ml

23

	WM 1	WM 2
Flottenverhältnis	1:12,5	1:12,5
Waschmittelkonzentration	4,5 g/l	6 g/l

5

Tabelle 3a: Waschergebnisse WM 1

10	Pfropfpolymerisat aus Bsp.	% Remission Direktblau 71	% Remission Direktrot 212	% Remission Direktschwarz 22
	1	59,6	55,2	62,2
	2	59,7	55,2	62,6
	3	58,4	55,1	63,7
15	V1 (kein Zusatz)	56,1	53,6	60,7
	V2	58,5	54,8	57,1
	Weißgrad vor der Wäsche	79,8	78,8	80,0

20 Tabelle 3b: Waschergebnisse WM 2

	Pfropfpolymerisat aus Bsp.	% Remission Direktblau 71	% Remission Direktrot 212	% Remission Direktschwarz 22
25	1	62,4	55,3	68,3
	2	61,4	55,1	68,6
	3	60,9	55,4	68,7
	V1 (kein Zusatz)	57,0	54,2	68,0
	V2	58,4	54,2	67,1
30	Weißgrad vor der Wäsche	79,8	78,8	80,0

Die erhaltenen Waschergebnisse belegen die sehr gute Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate als Farbübertragungsin-

35 hibitoren.

40

45

Patentansprüche

1. Pfropfpolymerisate, enthaltend

5

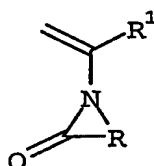
(A) eine polymere Pfropfgrundlage, die keine monoethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist, und

10 (B) polymere Seitenketten, gebildet aus Copolymeren zweier verschiedener monoethylenisch ungesättigter Monomere (B1) und (B2), die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten,

15 -wobei der Anteil der Seitenketten (B) am Gesamtpolymerisat 35 bis 55 Gew.-% beträgt.

2. Pfropfpolymerisate nach Anspruch 1, bei denen die Seitenketten (B) als Monomer (B1) ein cyclisches N-Vinylamid der allgemeinen Formel I

20



I

25

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

30 R C₁-C₅-Alkyl;

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

einpolymerisiert enthalten.

35

3. Pfropfpolymerisate nach Anspruch 1 oder 2, bei denen die Seitenketten (B) als Monomer (B1) N-Vinylpyrrolidon einpolymerisiert enthalten.

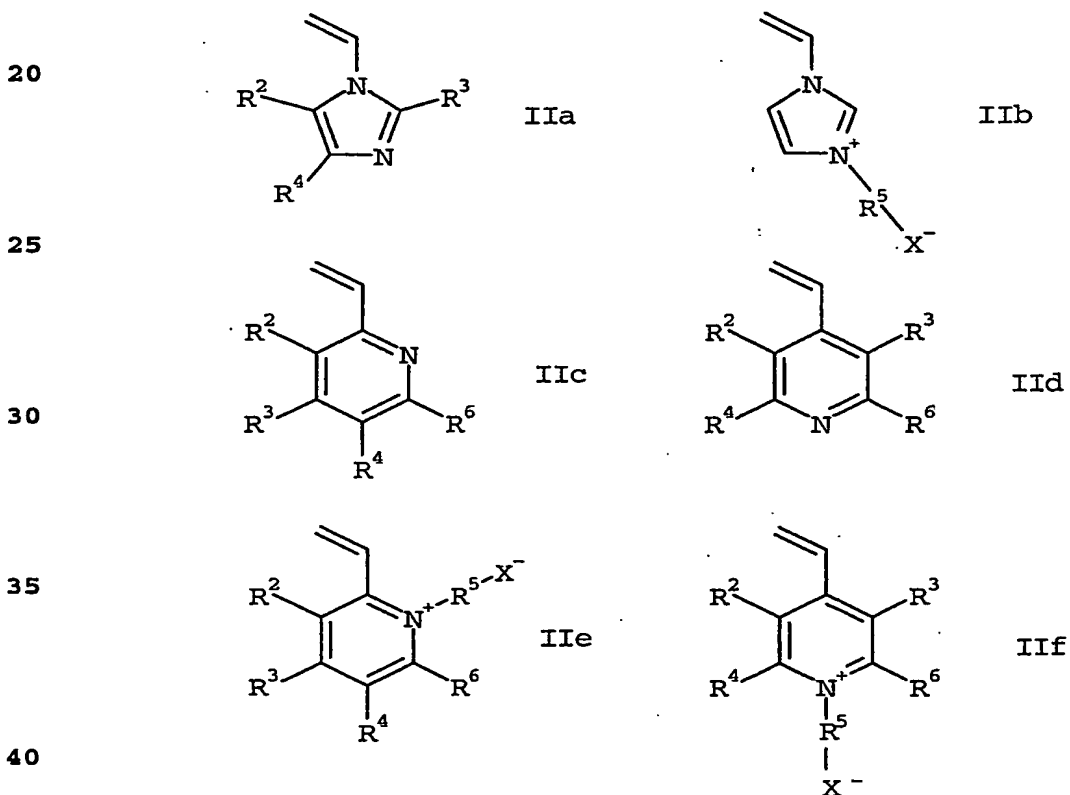
40 4. Pfropfpolymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen die Seitenketten (B) ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer (B2) einpolymerisiert enthalten, das einen stickstoffhaltigen Heterocyclus, ausgewählt aus der Gruppe der Pyrrole, Pyrrolidine, Pyridine, Chinoline, Isochinoline, Purine, Pyrazole, Imidazole, Triazole, Tetrazole, Indolizine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, Indole, Isoindole, Oxazole, Oxazolidone, Oxazolidine, Morpholine, Piperazine, Piperidine, Isoxazole,

45

25

Thiazole, Isothiazole, Indoxyle, Isatine, Dioxindole und Hydanthoine und deren Derivaten, z.B. Barbitursäure und Uracil und deren Derivate, enthält.

- 5 5. Pfropfpolymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei denen die Seitenketten (B) ein Monomer (B2), ausgewählt aus der Gruppe der N-Vinylimidazole, Alkylvinylimidazole, 3-Vinylimidazol-N-oxide, 2- und 4-Vinylpyridine, 2- und 4-Vinylpyridin-N-oxide, N-Vinylcaprolactame und N-Vinylloxazolidone, der betainischen Derivate und der Quaternisierungsprodukte dieser
- 10 Monomere, einpolymerisiert enthalten.
6. Pfropfpolymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 5, bei denen die
- 15 Seitenketten (B) als Monomer (B2) ein Vinylimidazol der allgemeinen Formel IIa oder IIb oder ein Vinylpyridin der allgemeinen Formeln IIc, IId, IIe oder IIf



in denen die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 45 R^2, R^3, R^4, R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl;

R⁵ C₁-C₂₀-Alkylen;

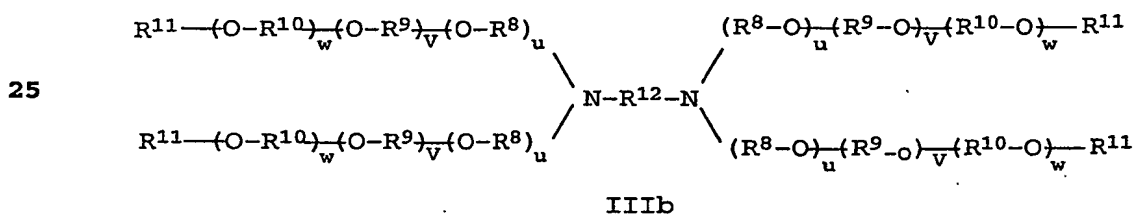
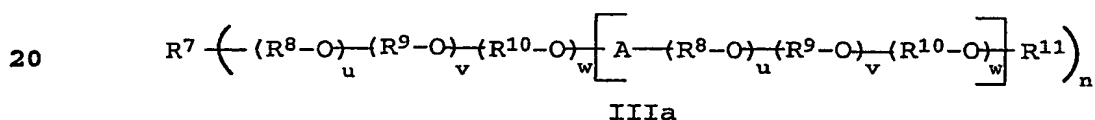
X⁻ -SO₃⁻, -OSO₃⁻, -COO⁻, -OPO(OH)O⁻, -OPO(OR')O⁻ oder -PO(OH)O⁻;

R' C₁-C₆-Alkyl,

einpolymerisiert enthalten.

- 10 7. Pfropfpolymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 6, bei denen das Gewichtsverhältnis der Monomere (B1) und (B2) von 99:1 bis 1:99 beträgt.

- 15 8. - Pfropfpolymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 7, die als Pfropfgrundlage (A) einen Polyether eines mittleren Molekulargewichts (Zahlenmittel) von mindestens 300 der allgemeinen Formel IIIa oder IIIb



- 30 in denen die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R⁷ Hydroxy, Amino, C₁-C₂₄-Alkoxy, R¹³-COO-, R¹³-NH-COO-, Polyalkoholrest;

R⁸ bis R¹⁰ gleich oder verschieden und jeweils -(CH₂)₂-,
-(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(CH₃)-,
-CH₂-CH(CH₂-CH₃)-, -CH₂-CHOR¹⁴-CH₂-;

40 R¹¹ Wasserstoff, Amino-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₂₄-Alkyl, R¹³-CO-,
R¹³-NH-CO-;

R¹² C₁-C₂₀-Alkylen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 10 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann;

R¹³ C₁-C₂₄-Alkyl;

27

R¹⁴ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R¹³-CO-;

A -CO-O-, -CO-B-CO-O-, -CO-NH-B-NH-CO-O-;

5 B -(CH₂)_t-, gewünschtenfalls substituiertes Arylen;

n 1 oder, wenn R⁷ einen Polyalkoholrest bedeutet, 1 bis 8;

s 0 bis 500;

10

t 1 bis 12;

u gleich oder verschieden und jeweils 1 bis 5000;

15

v gleich oder verschieden und jeweils 0 bis 5000;

w gleich oder verschieden und jeweils 0 bis 5000,

enthalten.

20

9. Pfropfpolymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 8, die als Pfropfgrundlage (A) Polyalkylenoxide, einseitig endgruppenverschlossene Polyalkylenoxide und/oder beidseitig endgruppenverschlossene Polyalkylenoxide enthalten.

25

10. Verfahren zur Herstellung von Pfropfpolymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Monomere (B1) und (B2) in Gegenwart der Pfropfgrundlage (A) radikalisch polymerisiert.

30

11. Verwendung von Pfropfpolymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 als Farbübertragungsinhibitoren in Waschmitteln.

35

40

45

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Mai 2003 (22.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2003/042262 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 283/06,
C11D 3/37

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2002/012553

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. November 2002 (11.11.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 56 135.0 16. November 2001 (16.11.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUM, Pia [DE/DE];
Carl-Bosch-Ring 2, 67227 Frankenthal (DE). MÜLLER,
Christine [DE/DE]; Gartenstrasse 13, 67063 Lud-
wigshafen (DE). OSWALD, Anke [DE/DE]; Landhausstr.
6, 67459 Böhl-Iggelheim (DE). POTTHOFF-Karl, Birgit
[DE/DE]; Grünerstr. 7, 67061 Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 4. März 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: GRAFT POLYMER WITH SIDECHAINS COMPRISING NITROGEN HETEROCYCLES

(54) Bezeichnung: PFROPFPOLYMERISAT MIT STICKSTOFFHETEROCYCLLEN ENTHALTENDEN SEITENKETTEN

(57) Abstract: Graft polymer, comprising (A) a polymer graft skeleton with no mono-ethylenic unsaturated units and (B) polymer sidechains formed from co-polymers of two different mono-ethylenic unsaturated monomers (B1) and (B2), each comprising a nitrogen-containing heterocycle, whereby the proportion of the sidechains (B) amounts to 35 to 55 wt. % of the total polymer.

(57) Zusammenfassung: Pfropfpolymerisat, enthaltend (A) eine polymere Pfropfgrundlage, die keine monoethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist, und (B) polymere Seitenketten, gebildet aus Copolymeren zweier verschiedener monoethylenisch ungesättigter Monomere (B1) und (B2), die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten, wobei der Anteil der Seitenketten (B) am Gesamtpolymerisat 35 bis 55 Gew.-% beträgt.



WO 2003/042262 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/12553

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F283/06 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 048 301 A (PAPANTONIOU CHRISTOS) 13 September 1977 (1977-09-13) the whole document	1-3
X	DE 100 36 713 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 17 May 2001 (2001-05-17) cited in the application the whole document	1-3
A	US 4 904 408 A (KUD ALEXANDER ET AL) 27 February 1990 (1990-02-27) the whole document	1-3, 9-11
A	US 4 091 030 A (SCHWARTZ NELSON N) 23 May 1978 (1978-05-23) the whole document	1

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 September 2003

Date of mailing of the international search report

10/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meulemans, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 02/12553

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 032 599 A (MIKUCKI WIKTOR ET AL) 28 June 1977 (1977-06-28) claim 1	1
A	EP 0 039 756 A (CELOTEX CORP) 18 November 1981 (1981-11-18) claim 1	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/12553

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4048301	A	13-09-1977	LU 72593 A1	10-02-1977
			AT 353974 B	10-12-1979
			AT 385276 A	15-05-1979
			AU 499379 B2	12-04-1979
			AU 1430576 A	01-12-1977
			BE 842260 A1	26-11-1976
			CA 1083046 A1	05-08-1980
			CH 602106 A5	31-07-1978
			DE 2623691 A1	09-12-1976
			FR 2312232 A1	24-12-1976
			GB 1511127 A	17-05-1978
			IT 1069675 B	25-03-1985
			JP 1423727 C	15-02-1988
			JP 51144741 A	13-12-1976
			JP 62028762 B	23-06-1987
			NL 7605560 A	30-11-1976
DE 10036713	A	17-05-2001	DE 10036713 A1	17-05-2001
			JP 2001106743 A	17-04-2001
			US 6447696 B1	10-09-2002
US 4904408	A	27-02-1990	DE 3711318 A1	20-10-1988
			DE 3882409 D1	26-08-1993
			EP 0285038 A2	05-10-1988
			JP 2541617 B2	09-10-1996
			JP 63260995 A	27-10-1988
US 4091030	A	23-05-1978	CA 1039721 A1	03-10-1978
			DE 2501678 A1	14-08-1975
			FR 2259852 A1	29-08-1975
			GB 1439741 A	16-06-1976
			IT 1031192 B	30-04-1979
			JP 1037070 C	24-03-1981
			JP 50109297 A	28-08-1975
			JP 55029081 B	01-08-1980
			NL 7416118 A ,B,	04-08-1975
US 4032599	A	28-06-1977	GB 1391438 A	23-04-1975
			CA 1019894 A1	25-10-1977
EP 0039756	A	18-11-1981	AT 14132 T	15-07-1985
			CA 1148956 A1	28-06-1983
			DE 3171158 D1	08-08-1985
			DK 23781 A	22-07-1981
			EP 0039756 A2	18-11-1981
			FI 810154 A ,B,	22-07-1981
			IE 51168 B1	29-10-1986
			JP 56112915 A	05-09-1981
			KR 8400592 B1	24-04-1984
			NO 810175 A	22-07-1981
			US 4438018 A	20-03-1984
			US 4490489 A	25-12-1984
			US 4518719 A	21-05-1985
			US 4546034 A	08-10-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP: 02/12553

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F283/06 C11D3/37

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 048 301 A (PAPANTONIOU CHRISTOS) 13. September 1977 (1977-09-13) das ganze Dokument	1-3
X	DE 100 36 713 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 17. Mai 2001 (2001-05-17) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-3
A	US 4 904 408 A (KUD ALEXANDER ET AL) 27. Februar 1990 (1990-02-27) das ganze Dokument	1-3, 9-11
A	US 4 091 030 A (SCHWARTZ NELSON N) 23. Mai 1978 (1978-05-23) das ganze Dokument	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. September 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/09/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Meulemans, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/12553

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 032 599 A (MIKUCKI WIKTOR ET AL) 28. Juni 1977 (1977-06-28) Anspruch 1 ----	1
A	EP 0 039 756 A (CELOTEX CORP) 18. November 1981 (1981-11-18) Anspruch 1 -----	1
	-	

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/12553

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4048301	A	13-09-1977	LU 72593 A1	10-02-1977
			AT 353974 B	10-12-1979
			AT 385276 A	15-05-1979
			AU 499379 B2	12-04-1979
			AU 1430576 A	01-12-1977
			BE 842260 A1	26-11-1976
			CA 1083046 A1	05-08-1980
			CH 602106 A5	31-07-1978
			DE 2623691 A1	09-12-1976
			FR 2312232 A1	24-12-1976
			GB 1511127 A	17-05-1978
			IT 1069675 B	25-03-1985
			JP 1423727 C	15-02-1988
			JP 51144741 A	13-12-1976
			JP 62028762 B	23-06-1987
			NL 7605560 A	30-11-1976
DE 10036713	A	17-05-2001	DE 10036713 A1	17-05-2001
			JP 2001106743 A	17-04-2001
			US 6447696 B1	10-09-2002
US 4904408	A	27-02-1990	DE 3711318 A1	20-10-1988
			DE 3882409 D1	26-08-1993
			EP 0285038 A2	05-10-1988
			JP 2541617 B2	09-10-1996
			JP 63260995 A	27-10-1988
US 4091030	A	23-05-1978	CA 1039721 A1	03-10-1978
			DE 2501678 A1	14-08-1975
			FR 2259852 A1	29-08-1975
			GB 1439741 A	16-06-1976
			IT 1031192 B	30-04-1979
			JP 1037070 C	24-03-1981
			JP 50109297 A	28-08-1975
			JP 55029081 B	01-08-1980
			NL 7416118 A , B,	04-08-1975
US 4032599	A	28-06-1977	GB 1391438 A	23-04-1975
			CA 1019894 A1	25-10-1977
EP 0039756	A	18-11-1981	AT 14132 T	15-07-1985
			CA 1148956 A1	28-06-1983
			DE 3171158 D1	08-08-1985
			DK 23781 A	22-07-1981
			EP 0039756 A2	18-11-1981
			FI 810154 A , B,	22-07-1981
			IE 51168 B1	29-10-1986
			JP 56112915 A	05-09-1981
			KR 8400592 B1	24-04-1984
			NO 810175 A	22-07-1981
			US 4438018 A	20-03-1984
			US 4490489 A	25-12-1984
			US 4518719 A	21-05-1985
			US 4546034 A	08-10-1985

THIS PAGE BLANK (USPTO)